

**MAKING OF TWO-LAYER RESIST IMAGE****Publication number:** JP62258449**Publication date:** 1987-11-10**Inventor:** KURISUTOFUAA FURANSHISU RAIANZ**Applicant:** IBM**Classification:**

- international: G03F7/26; G03F7/095; G03F7/38; G03F7/40;  
G03F7/26; G03F7/095; G03F7/38; G03F7/40; (IPC1-7):  
G03C1/00; G03C5/00; G03F7/00; H01L21/30

- European: G03F7/095; G03F7/40D

**Application number:** JP19870049015 19870305**Priority number(s):** US19860855867 19860424**Also published as:**

EP0244572 (A2)



EP0244572 (A3)



EP0244572 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for JP62258449

Abstract of corresponding document: **EP0244572**

A method of producing a resist image comprising: (a) providing a substrate with a layer of a wet developable resist material as a bottom resist layer and with a layer of a wet developable resist material as a top resist layer, wherein (i) the sensitivity to radiation of the resist material of the top resist layer differs significantly from the sensitivity to radiation of the resist material of the bottom resist layer, and (ii) the resist material of the top resist layer contains sites capable of reacting with a silylating agent; (b) imagewise exposing to radiation the top resist layer, the imagewise exposing of the top resist layer being such that the bottom resist layer is substantially unaffected by said imagewise exposing; (c) wet developing the top resist layer to produce a top layer image; (d) reacting the developed top resist layer with a silylating agent to produce an etch resistant pattern of the top resist layer on the bottom resist layer and also to render the top resist layer resistant to the development to be used for subsequent development of the bottom resist layer; (e) exposing the bottom resist layer through the top layer resist image to radiation capable of rendering the resist material of the bottom resist layer in the exposed areas developable; and (f) developing the exposed bottom resist layer to uncover the substrate in the imagewise exposed and developed areas.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-258449

⑪ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和62年(1987)11月10日
G 03 C 5/00	3 0 1	7267-2H	
	3 0 3	7267-2H	
G 03 F 7/00		C-7124-2H	
H 01 L 21/30	3 6 1	S-7376-5F	審査請求 有 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 2層レジスト像を作成する方法

⑮ 特 願 昭62-49015

⑯ 出 願 昭62(1987)3月5日

優先権主張 ⑰ 1986年4月24日 ⑱ 米国(US) ⑲ 855867

⑳ 発 明 者 クリストファー・フランシス・ライアンズ アメリカ合衆国ニューヨーク州ラグランジビル、ビーバー・ロード408番地

㉑ 出 願 人 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション アメリカ合衆国 10504、ニューヨーク州 アーモンク(番地なし)

㉒ 復代理人 弁理士 合 田 深

明 細 書

1. 発明の名称 2層レジスト像を作成する方法

2. 特許請求の範囲

2層レジスト像を作成する方法において、

(a) 湿式現像可能なレジスト材料の層の下部レジスト層と、湿式現像可能なレジスト材料の層の上部レジスト層とを基板上に形成し、前記上部レジスト層のレジスト材料の放射に対する感度が、前記下部レジスト層のレジスト材料の放射に対する感度と著しく異なるようにし、かつ、

前記上部レジスト層のレジスト材料に、シリル化剤と反応することができるサイトを含ませ、

(b) 前記下部レジスト層がほとんど影響を受けることのないように、前記上部レジスト層を像に従って放射に露出し、

(c) 前記上部レジスト層を湿式現像して上層の像を作成し、

(d) 現像した前記上部レジスト層をシリル化剤と

反応させて、前記下部レジスト層上に前記上部レジスト層の耐エッチ性パターンを作成するとともに、前記上部レジスト層に、後の前記下部レジスト層の現像に使用する現像剤に対する抵抗性を与え、

(e) 前記下部レジスト層のレジスト材料の露出部分を現像可能にすることのできる放射に、前記下部レジスト層を上層のレジスト像を介して、露出し、

(f) 露出した前記下部レジスト層を現像して、像に従って露出され現像された部分の基板を露出させることを特徴とする前記方法。

3. 発明の詳細な説明

A. 産業上の利用分野

この発明は、高リソグラフィ品質の2層レジストを製造する方法に関するものである。詳細に述べれば、この発明は、2層レジストのうちの上層に耐乾式エッチ性および耐溶剤性を与える方法に関するものである。さらに詳細に述べれば、この発明は、垂直な断面を有するキャップされた2層

レジストを正確に作成する方法に関するものである。

#### B. 従来技術

集積回路等、電子部品の複雑化、小型化のため、ウェーハのトポグラフィおよび表面反射性により生じる問題により、技術は基本的に1層レジスト処理法から、多層レジスト・システムに移行して来た。

1層レジスト法の使用に伴う問題を解決するため、多数の2層および3層レジスト法が開発され、使用されている。特に、たとえば米国特許第4211834号明細書に記載されているように、ポリメチルメタクリレート（PMMA）を厚い平滑化層に、ノボラック・ナフトキノンジアドのレジストを薄い上層に使用する2層レジスト法が知られている。米国特許第4211834号明細書に記載されたポータブル・コンフォーマブル・マスク法により、反応性イオン・エッチング（RIE）の使用を必要とせずに、トポグラフィに関係のないミクロンおよびサブミクロン寸法の、ア

スペクトル比のレジスト像を形成する方法が得られる。

レジスト・システムの形成および使用における耐エッチ性を改善するため、有機金属材料が用いられている。特に、シリコンが作像重合体のバックボーンの一部として用いられた例も、シリコンが重合体バックボーンに結合するペンダント基の一部として用いられた例もある。有機重合体にシリコンを使用するのは、重合体に酸素プラズマに対する耐食性を与えるためである。たとえば、米国特許第4396704号明細書には、少なくとも1種類の有機金属単量体と、ホスト重合体からなるレジスト皮膜の形成について開示されている。この開示では有機金属単量体はシリコンを含むものでよく、一般にホスト重合体はハロゲンを含むとしている。このレジストに照射し、有機金属単量体を反応させ、照射した区域に固定させる。残りの有機金属単量体は、その後レジストを真空中で加熱することにより、照射した区域から除去される。次に酸耐反応性イオン・エッチングを使用

- 3 -

して、作像層の照射区域から下層へ移行させる。

米国特許第4552833号（この出願の譲受人に譲渡されている）明細書には、耐エッチ性にするため、シリコンを含有しないレジスト皮膜のシリル化が開示されている。このレジスト材料を照射すると、レジスト材料中にシリル化が可能なサイトを形成する。次に、レジストを液体または蒸気の有機金属と接触させることにより、シリル化剤をレジスト中のサイトと反応させる。その後、耐エッチング性の潜像と、必要な隣接の重合体レジスト層の乾式現像を行う。

1984年12月7日出願の米国特許出願第670527号明細書には、レジストの層の上部のみを耐乾式エッチング性に変換する方法が開示されている。この方法は、光学的作像システムを用いたサブミクロンのライン幅の形成が可能である。

潜式現像したレジスト像のシリル化については、1985年3月19日出願の米国特許出願第713370号明細書に開示されており、耐エッチングは下層のエッチングの間に与えられ、好ましい作

像レジスト層は、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール樹脂またはアクリル樹脂である。

多官能性シリル化剤は、1985年3月19日出願の米国特許出願第713509号明細書に開示され、シリル化したレジストの製造に多官能シリル化剤を使用することによって、耐エッチ性と高温安定性が改善されることが記載されている。さらに、1985年6月6日出願の米国特許出願第741779号明細書には、優先浸透によるエッチ・レジストの形成が開示されている。波長の制御または放射線の強さによって、像の逆転が行われる。照射により、照射された部分の有機金属化合物の透過率を増大させるために、有機金属化合物を用いる。

1985年4月8日出願の米国特許出願第720781号明細書には、フォトリソを露出した後、有機シリコン化合物と反応させる方法が開示されている。続いて形成した潜像を乾式エッチングする。

上記の方法はそれぞれレジストの製造を改良し

- 5 -

- 6 -

たものであるが、レジスト像を作成する能力にはより簡単な処理が望まれる。

#### ㉔. 発明が解決しようとする問題点

特に、2層レジスト・システムにおけるキャップされたアンダーカット断面およびキャップされない垂直断面を作成する方法は先行技術で知られているが、R1Eを使用せずにキャップされた垂直断面を作成する方法に関する実用的な研究はまだ行われていない。通常外2層レジスト法は、集積回路の複雑な表面に、高解像度のリソグラフィを行うのに適しているが、サブトラクティブ・エッチングにこれらの方法を適用することは、基板上の平滑化層の耐エッチ性が低いために制限されている。既知のキャップされない2層法は、垂直断面の作成には良いが、得られたレジスト像は、アルミニウム合金等の基板のプラズマ・エッチングを用いる方法に必要な耐エッチ性に欠ける。既知のキャップされた垂直断面レジスト像を形成する方法は、追加のコーティング、厳密に制御された焼付工程、プラズマ・エッチング等の

複雑な工程によるもので、簡単なシステムを用いるものではない。

この発明の目的は、レジスト像を作成するための改善された方法を提供することにある。

この発明の他の目的は、レジスト像を作成するための簡単な処理法を提供することにある。

さらにこの発明の目的は、垂直断面またはリフトオフ（反転）断面を有する正確なキャップされた2層レジストを作成するため、湿式現像法を使用することができるレジスト像を作成する方法を提供することにある。

さらにこの発明の他の目的は、皮膜層のレジストに、優秀な像を作成することのできる方法を提供することにある。

#### ㉕. 問題点を解決するための手段

したがって、この発明の1実施例では、この発明は、

(a) 湿式現像可能なレジスト材料の層を下部レジスト層とし、シリル化剤と反応することのできるサイトを含み、下部レジスト層のレジスト材料と

- 7 -

は、放射に対する感度が著しく異なる湿式現像可能なレジスト材料の層を上部レジスト層とする基板を作成し、

(b) 下部レジスト層がほとんど影響を受けることのないように、上部レジスト層を像に従って放射に露出し、

(c) 上部レジスト層を湿式現像して上層の像を作成し、

(d) 現像した上部レジスト層をシリル化剤と反応させて、下部レジスト層上に上部レジスト層の耐エッチ性パターンを作成するとともに、上部レジスト層に、後の下部レジスト層の現像に使用する現像剤に対する抵抗性を与え、

(e) 下部レジスト層のレジスト材料の露出部分を現像可能にすることのできる放射に、下部レジスト層を上層のレジスト像を介して露出し、

(f) 露出した下部レジスト層を現像して、像に従って露出し、現像した部分の基板を露出させることからなる

レジスト像を作成する方法を提供する。

- 8 -

- 8 -

上記の手順(b)で、現像した上部レジスト層をシリル化剤と反応させた後、この発明の方法の手順(f)では、湿式現像可能な下部レジスト層の湿式現像または乾式エッチ現像が含まれる。

#### ㉖. 実施例

この発明の方法では、レジスト材料の下部層と、レジスト材料の上部層を有する基板からなるレジスト像材料が使用される。さらに詳細に述べれば、酸化シリコン・ウエハ等の基板に、まず下部レジスト層のためのレジスト材料の厚み約0.5ないし約5 $\mu\text{m}$ 、好ましくは1ないし3 $\mu\text{m}$ の均一な層を、スピン・コーティング等の従来のコーティング法を用いてコーティングした後、乾燥する。次に、この下部レジスト層に、上部のためのレジスト材料を約0.2ないし約2.0 $\mu\text{m}$ 、好ましくは、0.5ないし1.0 $\mu\text{m}$ の厚みにコーティングする。

上部のレジスト層を下部レジスト層にコーティングする適当な方法には、スピン・コーティング後乾燥する方法がある。

- 10 -

上層のための、この発明によるレジスト材料として使用することのできる、湿式現像可能なレジストの好適例は、溶剤現像、または水性塩基現像液で現像が可能な材料である。一般に、水性塩基現像剤で現像可能なレジスト材料が使用され、その例として、たとえば、フェノール、アルキル(C<sub>1</sub>〜C<sub>6</sub>)置換およびハロゲン置換フェノール類(クレゾール類等)、レゾルシノール、ピロガロール等と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、アクロレイン、ベンズアルデヒド、1, 3, 5-トリオキサソンのアルデヒドまたはアルデヒド先駆体との縮合生成物、またはヒドロキシチレン等の付加重合体がある。使用できる適当な水性塩基現像可能な樹脂は、分子量が約1000ないし100000好ましくは5000ないし50000のものである。

この発明の実施例に用いるノボラック・ベースの上層レジスト層を作成するのに使用することのできるノボラック樹脂組成物は、たとえば米国特許第3046118号、第3046121号、第

3106465号、第3201239号、第366473号各明細書に開示されているように、露出の放射に対する感度を増大するため、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンの1-オキシ-2-ジアゾナフタレン-5-スルホン酸エステル等の、1, 2-ジアゾナフトキノン-5-スルホン酸型増感剤を一般に含有する。適当な市販のこの型のノボラックをベースとするUVフォトリソレジストは、AZ1350 (Azoplateから発売されているノボラック樹脂とジアゾキノン増感剤からなるレジストの商品名) およびHPR204 (Hunt Chemicalから発売されているノボラック樹脂とジアゾキノン増感剤からなるレジストの商品名) である。この発明では、必要に応じて、ノボラックと他の増感剤の組合わせを使用した他のレジストも使用することができる。たとえば、米国特許第4398001号明細書に開示されているポリメチルアリルエーテルとメチルペンテンスルホンの2成分重合体等のポリオレインスルホン増感剤を用いたノボラック・レジストも使用可能

- 11 -

である。この種のノボラック組成物で市販されているものに、RE5000P (日立から発売されているノボラック樹脂と、ポリ-2-メチルペンテンスルホンからなる電子線レジストの商品名) がある。日立から市販されているアジド増感剤を含有するポリ- $\alpha$ -ヒドロキシチレン樹脂、RD2000N、RU1000NおよびRG3000Nも使用可能である。

この発明の方法に使用するマスク材料の下層レジスト層として用いることのできる適当なレジスト材料には、有機溶媒現像液に可溶な材料、および水性塩基現像液に可溶な材料が含まれる。

この発明に用いることのできる有機溶媒現像液で現像可能なレジスト材料として特に適した例には、ポリメチルメタクリレート (PMMA) 重合体、ポリメチルイソプロピルケトン類、ポリ- $\epsilon$ -ブチルメチルアクリレート、および他のポリメタクリレート共重合体がある。

この発明で、遠紫外領域の放射に感度を有する下部レジスト層として使用することのできる水性

塩基現像液で現像可能な材料の例として、メチルメタクリレート (MMA)、メタクリル酸 (MAA)、無水メタクリル酸 (MAAN) の三元重合体 (たとえば米国特許第3087659号明細書に開示されたもの) 等のメタクリレート三元重合体、ポリジメチルグルタルイミド等の脂肪族イミド重合体、他のアクリル酸重合体、ポリメチルメタクリレートとメタクリル酸の重合体、ポリジメチルイタコン酸等のイタコン酸重合体、およびポリ (ヒドロキシチレン) 等が含まれる。この発明の方法に用いるレジスト材料のうち、下部層のレジスト材料は、上部層のレジスト材料でコーティングしても、下部層に実質的な変化を与える事のないように、適切な溶解度特定を有するものであることが望ましい。下部層のための好ましいレジスト材料は、たとえば約200nmないし約300nm、好ましくは200nmないし250nmの範囲の遠紫外放射に感度を有するレジスト材料で、その代表例は上記のようなものである。

上記レジスト層には、必要に応じて、アジド・

- 13 -

- 14 -

ポリビニルフェノール（たとえば米国特許第4268603号、第4148655号明細書等に開示されたもの）（日立化成から市販されているR3000NおよびRD2000Nなど）、ジアゾキノンフェノール樹脂またはノボラック類（Azoplateから市販されているAZ1350など）等のようなポジティブおよびネガティブ・レジスト材料のいずれも使用することができる。

必要な場合は、下部レジスト層を、反射防止のため、たとえば染料で染色することができる。この染料に適する性質は、熱安定性および、上層のレジストの像に従った露出に使用するたとえば紫外線等の波長の放射を吸収する能力である。適当な染料の例として、Kodakから市販されているCoumarin6, Coumarin7, Coumarin30等のクマリン染料がある。

この発明に用いるレジスト材料のレジスト層に用いることのできる、水性塩基現像液で現像できるレジスト材料の例として、ジアゾキノン誘導体で増感したノボラック樹脂が含まれる。ポリビニ

ルフェノールとビスアリアルアジド類からなる適当なレジスト材料の例は、米国特許第4268603号明細書に記載されている。照射、およびアリアルオニウム塩の光学活性成分の存在下の熱処理により、ポリビニルフェノールに変換する重合体の例には、たとえば米国特許第4491628号明細書に開示されるような、ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)、ポリ(tert-ブチル-p-ビニルベンゾエート)、ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシ-2-メチルスチレン)、ポリ(tert-ブチル-p-イソプロピルオキシアセテート)、ポリ(tert-ブチルメタクリレート)等がある。

この発明の方法で使用可能な作像材料の下層に適したレジスト材料には、少なくとも重合体の一部が

- (1) メチルメタクリレート、メタクリル酸および無水メタクリル酸の三成分共重合体等の、カルボキシル基を含み、照射により水性現像液で現像可能になる重合体、

- 15 -

- (2) 無水メタクリル酸と無水アクリル酸の共重合体等の、照射すると無水物が加水分解し、または照射後水性塩基現像剤の存在下で加水分解して酸を生成する、酸無水物を有する重合体、
- (3) ポリグルタリミド、ポリマレイミド等の照射すると水性塩基現像剤で現像可能になる、イミド基を有する重合体、
- (4) オーニトロベンズアルデヒド誘導体、光フリース転位可能な重合体、および米国特許第4491628号明細書記載のオニウム塩、“t-boc”システム等、照射するとフェノール基、水酸基またはイミド基を生成する重合体、

からなる群の中から選抜された重合体が含まれる。米国特許第4491628号明細書記載のオニウム塩、“t-boc”システムは、この発明の方法に用いるレジスト像材料の上層のレジストとしても使用することができる。

放射に対する感度の差（異なる波長範囲の放射

- 16 -

に対する感度の差の場合も、同一波長範囲の放射に対する感度の程度の差の場合もある）については、上層のレジスト材料は、約300nmないし約500nmの波長範囲の放射に対して感度を有し、または相対感度が約1であるのに対し、下層のレジスト材料は、約300nm未満の波長範囲に対して感度を有し、または相対感度が約10ないし約1000、好ましくは約100ないし約1000である。連続開裂重合体レジストは一般に増感した重合体より1〜3桁小さい感度を有する。たとえば、この発明の方法に用いることのできるレジスト材料のレジスト層構造は、上層に“t-boc”レジスト(約5mJ/cm<sup>2</sup>)、下層に前述のメタクリレート三成分共重合体(約5000mJ/cm<sup>2</sup>)とすると、放射に、対して適当な感度差が得られる。

この発明に適した重合体の放射に対する感度を増強するには、各種の増感剤が用いられるが、群(4)のオニウム塩、“t-boc”重合体を除く上記の下層に用いる重合体は、それ自体感光性を有するため、ほとんどの場合増感剤を使用する必要

はない。

この発明の実施例に用いられるマスク材料は、上述の材料を使用して容易に作成することができる。

この発明の方法に用いるマスク材料を製造した後、材料を、たとえばクロム・オン・ガラス・マスクを像として用い、像に従って、上部レジスト層のレジスト材料が感度を有する放射に露出する。この露出に適した波長の範囲は、約300nmないし約450nm、好ましくは313nmないし436nmである。この範囲の波長に露出するのに適した放射源には水銀ランプ、水銀キセノン・ランプ等がある。代替方法として、上層を電子線放射またはX線に、像に従って露出することもできる。この工程で電子線またはX線を使用することは、上部レジスト層と下部レジスト層とが、同一波長範囲の放射に対して感度が異なる場合に有利である。

上部レジスト層を像に従って露出した後、マスク材料を有機溶媒等の湿式現像剤、または、たとえばpHが約12ないし約13の水性塩基現像剤

で現像する。この発明の好ましい実施例では、上部レジスト層は水性塩基現像剤で現像可能にされている。この発明で使用するのに適した水性塩基現像剤の例には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化四メチルアンモニウム、クエイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等がある。これらの水性塩基現像剤は、AzoplateからAZディベロッパ、ShipleyからMicroposit 2401の商品名で市販されている。放射に対して像に従って露出した結果、上部レジスト層の露出した部分は、湿式現像剤に可溶性となり、湿式現像剤と接触すると除去されて、除去された区域に下の下部レジスト層が現れる。当然、この現像でどの部分を除去するかは、上部レジスト層がポジティブ・レジストであるかネガティブ・レジストであるかによって決まる。

上部レジスト層の露出および現像の結果、露出に使用した元の像に対応するマスクの像が上層に形成され、上層の下の下部レジスト層のためのマスクが形成される。

- 19 -

この発明の方法の次の工程では、露出し、現像した上部レジスト層を有するマスク材料をシリル化剤と反応させ、下部レジスト層上ら耐エッチ性のパターンを作成するとともに、上部レジスト層に、後に下部レジスト層を現像するために用いる現像剤に対する抵抗性を持たせる。

適当なシリル化剤の例に、ヘキサメチルシクロトリシラン(HMCTS)、および他の多官能性シラン類がある。好ましいシリル化剤は、ヘキサメチルシクロトリシランである。

このシリル化工程は、たとえば約0.1ないし約25重量%、好ましくは5ないし15重量%のシリル化剤濃度の蒸気または溶液に直接接触させて行う。この工程で、シリル化剤の溶液を使用する場合に用いるのに適した溶媒には、キシレン、ベンゼン、トルエン、ヘキサン等がある。この工程で、シリル化剤は現像した上部レジスト層と、レジスト層が後に用いるエッチング条件で耐エッチ性となるようにするとともに、後の下部レジスト層の現像に用いる現像剤にも十分耐えるように

- 21 -

するのに十分な時間、反応させる。上部レジスト層の像のシリル化に必要な時間および温度は、この技術に熟練した者には容易に決定することができるが、一般に時間は約1ないし約30分、好ましくは約5ないし約15分、温度は30℃ないし約80℃、好ましくは40℃ないし70℃とする。接触時間は上述の濃度範囲の場合、レジスト層の厚み1μm当たり約10分が適している。

現像した上部レジスト層中に形成したパターン像を、シリル化剤と反応するレジスト材料中のサイトで、シリル化剤と反応させた結果、この残った像パターンは耐エッチ性パターンとなると同時に、後の下部レジスト層の現像に使用する現像剤に耐えるパターンとなる。

この発明の方法の次の工程で、レジスト像の材料は、下部レジスト層のレジスト材料を、下部レジスト層に用いる現像剤に可溶することのできる放射に露出する。像を含む上部レジスト層を介したこの露出の結果、現像可能になった下部レジスト層中に像の部分が生成し、この発明の方法の次

- 22 -

の工程では、現像のために現像剤が用いられる。

下部レジスト層の現像に適した有機溶媒型の現像剤には、メトキシエタノール、エトキシエタノール、メチルエチルケトン、および他の溶媒または混合溶媒がある。

有機溶媒現像剤による下部レジスト層の現像は、約10℃ないし約30℃、一般的には18℃ないし24℃で行われ、現像時間は約10秒ないし約120秒、一般的には30秒ないし60秒である。

下部レジスト層にとって、特に有利な露出は、遠紫外線への露出である。たとえば、像を有する薄い上部レジスト層を形成する場合、得られた像マスクは波長が約200ないし約300nm、好ましくは200ないし240nmの放射に室温で露出する。特に、上部レジスト層の像パターンは、下部レジスト層の放射に対する露出のためのマスクであるため、下の下部レジスト層にはブラケット露出を用いることができる。この波長の放射に適した放射源には、水銀キセノン・ランプ、水銀ランプ等がある。

- 23 -

#### 例1

約5000Åの熟成長させたSiO<sub>2</sub>を有するシリコン・ウェーハに、ディグリムにMMA、MAA、MAAN（モル比65：25：10）の三成分共重合体を溶解した溶液をスピン・コーティングして、200℃で60分間焼付け、厚み約2μmの層を形成した。次にノボラック樹脂と、ナフトキノンジアジドからなる第2の（像層）レジストを溶剤とともにスピン・コーティングにより塗布して、80℃で30分間焼付けを行い、1.0μmの厚みの層を形成した。

この像層を、Mann6300DSWアライナ（GCA Corporation）を用いて、マスクを介して露出し、KOH水溶液（0.21N）で75秒間現像してパターン化した。

上述の方法でパターン化したウェーハを、ヘキサメチルトリシラン（混合キシレンに5重量%溶解）溶液に65℃で5分間浸漬した後、キシレンで洗滌した。

次に像層のパターンを、波長200～240nm、

この露出工程の結果、下部レジスト層が現像可能になる。下部レジスト層が水性塩基現像剤で現像可能な場合、使用可能な水性塩基現像剤は、pHが約12ないし約13のものが適する。使用が可能な水性塩基現像剤には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化四メチルアンモニウム、リン酸ナトリウム、およびケイ酸ナトリウムの水溶液がある。この現像に適した時間は約1分ないし約10分、温度は約10℃ないし約25℃である。

代替方法として、必要があれば、下部レジスト層の湿式現像の代りに、乾式エッチ現像を用いることができる。

この発明の方法に用いる上述の工程の結果、下の基板の上にマスクが形成される。

下記の例はこの発明の方法をさらに詳細に説明するものである。しかし、これらの例は、この発明の範囲を限定すると解釈すべきものではない。他に指示のない限り、部、パーセント、比等はすべて重量によるものである。

- 24 -

線量800mJ/cm<sup>2</sup>の放射にブラケット露出して下部レジスト層に転写した後、下部レジストの露出した（マスクをかけない）領域を、2-エトキシエタノール97容量%、H<sub>2</sub>O3容量%からなる現像液で除去した。この結果、わずかに1μm（アスペクト比3：1）の高品質の像が得られた。

#### 例2

例1で述べたシリコン・ウェーハを、例1と同じ工程で処理した。ただし、ブラケット露出のエネルギーを2000mJ/cm<sup>2</sup>とした。この結果、リフト・オフに適したアンダーカット断面を有するわずかに1μmの高品質の像が得られた。

#### 例3

例1で述べたシリコン・ウェーハを、例1と同じ工程で処理した。ただし、下部レジスト層の現像には、メチルイソブチルケトン（3容量部）とメチルエチルケトン（1容量部）の混合物を用いた。この結果、優れた1μmの像が得られた。わずかな残渣が散乱して見られたが、水酸化四メチルアンモニウムの希薄な水溶液（約0.1N）で洗



沖した後、水で洗浄するとすべての残渣が除去された。

#### 例 4

かなりの凹凸（約 0.8 nm の段）を有し、アルミニウムおよび 3 重量%の銅の皮膜を蒸着したシリコン・ウェーハを、この発明の方法における反射する基板の影響を判定するために用いた。例 1 の手順を用いたが、下部レジストの現像には例 3 に述べた方法を使用し、さらにレジスト材料の製造中に下部レジストに 3 重量%のクマリン染料（Coumarin7）を添加した。この結果、反射率の影響のない、優れた像が得られた。

この発明について、詳細に実施例を参照して説明したが、この発明の原理及び範囲を逸脱することなく、各種の変更および修正を行うことができることは、この技術に熟練した者には明白である。

#### F. 発明の効果

この発明によれば、垂直断面またはリフトオフ（反転）断面を有する正柱にキャップされた 2 層レジストを作成する、湿式現像法を使用すること

のできるレジスト像を作成する方法が提供される。

出願人      インターナショナル・ビジネス・  
マシーンス・コーポレーション  
復代理人    井理士    合    同    商  
（外 1 名）